

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES**

MEMOIRE DE MASTER

**EN
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

Présenté par :

RABAHI Amal

THÈME

**Etude ab initio de la stabilité
structurale et mécanique de Mo₂N**

Soutenue le : 29 / 06 / 2019 devant le jury :

HOUARI Ahmed	Professeur	Président	Centre Universitaire Maghnia
BOUTASTA Amel	MCB	Examineur	Université de Tlemcen
SI ABDELKADER Hayet	MCA	Encadreur	Centre Universitaire Maghnia

Année Universitaire 2018 -2019

Remerciements

Avant tout je remercie DIEU tout puissant pour l'accomplissement de ce travail, car sans DIEU rien n'aura lieu.

Ce travail de mémoire a été réalisé dans la Division Etude et Prédiction des Matériaux (LEPM) au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Je tiens à remercier tout d'abord ma famille pour son soutien et ses encouragements durant toutes les années d'études.

Je tiens à remercier aussi mon encadreur, Dr. Hayet Si Abdelkader pour son aide, ses conseils et pour les orientations qu'elle m'a fourni durant tout le travail.

Mes remerciements vont également à Pr. Ahmed Houari et Dr. Amal Boutasta d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie Dr. Mostefa Kerim Benbadji pour m'avoir aidé dans les calculs des propriétés mécaniques.

Et enfin, je remercie tous mes professeurs, amis et collègues pour l'ambiance amicale et fraternelle qui a régné entre nous durant toutes nos études et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

A mes parents

A mes sœurs et mon frère

A ma belle-mère

A mon mari

A tous ceux qui me sont chers

Table des matières

Remerciements	
Dédicace	
Table des matières	
Liste des Tableaux	
Liste des Figures	
Introduction générale	1
Chapitre 1: Généralité : Nitrures de métaux de transition et de molybdène	4
1.1 Métaux de transition	5
1.1.1 Introduction	5
1.1.2 Présentation	5
1.1.3 Configuration électronique	6
1.1.4 Propriétés	6
1.2 Nitrures de métaux de transition	7
1.2.1 Introduction	7
1.2.2 Caractéristique générale	7
1.2.3 Propriétés	8
1.2.3.1 Propriétés chimiques	8
1.2.3.2 Propriétés optiques	8
1.2.3.3 Propriétés mécaniques	8
1.2.4 Structures cristallines	9
1.2.5 Applications	11
1.2.6 Liaisons chimiques	12
1.3 Nitrures de molybdène	13
1.3.1 Diagramme de phase	13
1.3.1.1 La phase α	14
1.3.1.2 La phase β	14
1.3.1.3 La phase γ	15
1.3.1.4 La phase δ :	16

Table des matières

1.3.2 Propriétés structurales et mécaniques du nitrure de molybdène (Situation expérimentale)	16
1.4 Références	18
Chapitre 2 : Méthode et code de calcul	19
2.1 Introduction	20
2.2 Equation de Schrödinger	20
2.3 Approximation de Born-Oppenheimer	21
2.4 Approximation de Hartree-Fock	22
2.5 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	23
2.5.1 Introduction	23
2.5.2 Les théorèmes de Hohenberg-kohn	24
2.5.3 Les équations de Khon-Sham	25
2.5.4 Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation	26
2.5.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)	26
2.5.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	26
2.6 Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	27
2.7 Approximation du pseudo-potentiel	28
2.8 Le code VASP	29
2.9 Références	31
Chapitre 3 : Résultats et discussions	32
3.1 Introduction	33
3.2 Structures cristallines	33
3.2.1 La structure γ -Mo ₂ N	33
3.2.2 La structure β -Mo ₂ N	34
3.3 Détail du calcul	35
3.3.1 Test de convergence des points K	35
3.3.2 Test de convergence de l'énergie de coupure E_{cut}	37
3.4 Propriétés structurales	38
3.4.1 Stabilité structurale	38
3.4.2 Stabilité énergétique	40
3.5 Propriétés électroniques	41
3.5.1 Densité d'état	41
3.5.2 Densité de charge	42

Table des matières

3.6	Propriétés mécaniques	44
3.6.1	Les constantes élastiques	44
3.6.2	Les modules de compression, de Young, de cisaillement et le facteur d'anisotropie	47
3.6.2.1	La structure cubique	47
3.6.2.2	La structure tétragonale	48
3.7	Références	51
	Conclusion générale	52
	Résumé	

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 : Structures cristallines des métaux de transition à travers le tableau périodique.....	10
Tableau 1.2 : Progressions des structures cristallines des carbures et des nitrures.....	11
Tableau 1.3 : principaux nitrures des métaux de transition.	12
Tableau 3.1: Positions atomiques de la structure γ -Mo ₂ N	34
Tableau 3.2 : Positions atomiques de la structure β -Mo ₂ N.....	35
Tableau 3.3: Configuration électronique du composé Mo ₂ N.....	35
Tableau 3.4: Paramètres de maille, module de compression, distances interatomiques et énergies de formation de Mo ₂ N pour les deux phases	40
Tableau 3.5 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique.	45
Tableau 3.6: Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure tétragonale.....	46
Tableau 3.7: Constantes élastiques Cij en GPa de Mo ₂ N pour les deux phases	46
Tableau 3.8 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), la micro-dureté H (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G.....	49

Liste des Figures

Figure 1.1 : Tableau périodique des éléments qui montre les métaux de transition.....	5
Figure 1. 2 : Structures cristallines communes des carbures et des nitrures des métaux de transition.....	9
Figure 1.3 : Diagramme de phase de molybdène-azote.	14
Figure 1.4: Structure cristalline de β -Mo ₂ N.	15
Figure 1.5: Structure cristalline de γ -Mo ₂ N.	15
Figure 1.6: Structure cristalline de δ -MoN.....	16
Figure 2.1: Le potentiel, et la fonction d'onde	29
Figure 2.2: Principe du cycle auto-cohérent de VASP	30
Figure 3.1: la structure γ -Mo ₂ N.....	33
Figure 3.2: La structure β -Mo ₂ N	34
Figure 3.3: Variation de l'énergie totale en fonction du K-Points pour les deux phases (a) γ -Mo ₂ N et (b) β -Mo ₂ N	36
Figure 3.4 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux phases.....	38
Figure 3.5: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux phases.	39
Figure 3.6: La comparaison de la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux phases	39
Figure 3.7: Densités d'états électroniques totaux et partiels du γ -Mo ₂ N	42
Figure 3.8: Densités d'états électroniques totaux et partiels du β -Mo ₂ N.....	42
Figure 3.9: Contour de la densité de charge du γ -Mo ₂ N	43
Figure 3.10: Contour de la densité de charge du β -Mo ₂ N.....	43

Introduction générale

Introduction générale

La technologie moderne et ses applications dans divers environnements et sous de sévères conditions exigent l'utilisation de nouveaux matériaux. Leurs propriétés doivent satisfaire les ambitions technologiques et la réalisation de projets scientifiques très avancés avec exactitude et le bénéfice attendu.

De nos jours, la plupart des innovations scientifiques et industrielles rencontrent des problèmes au cours de leurs applications. En particulier Les nitrures de métaux de transition présentent une dureté élevée, des points de fusion élevés et une bonne stabilité chimique et physique. Ils ont été utilisés en tant que revêtements de surface, catalyseurs et céramiques à haute température. Les nitrures des métaux de transition d-block sont des composés compacts. L'azote ayant une taille atomique beaucoup plus petite comparée aux métaux de transition, occupe les sites interstitiels octaédriques entre les atomes de métal des nitrures de métaux de transition. La plupart des nitrures de métaux de transition binaires existent dans la structure de NaCl cubique et dans la structure de WC hexagonale et tétragonale.

Parmi les nitrures de métaux de transition, les nitrures de molybdène ont attiré l'attention en tant que matériaux supraconducteurs. Le molybdène forme plusieurs nitrures cristallins, notamment le γ -Mo₂N (cubique), le β -Mo₂N (tétragonal) et l'hexagonal δ -MoN [1]. De ce fait, les calculs numériques de premier principe devancent souvent les expériences, beaucoup plus coûteuses. Ce qui stimule les théoriciens à étudier numériquement des matériaux afin d'améliorer leurs performances; mais également de simuler de nouveaux matériaux, non encore élaborés expérimentalement, de prédire leurs propriétés physiques et d'expliquer de nouveaux phénomènes, ceci grâce aux méthodes de simulation numériques puissantes dites de premier principe (ab initio). Cette simulation a été effectuée par le code VASP (Vienne Ab-initio Simulation Package). Il permet d'obtenir l'énergie totale de l'état fondamental du système.

L'objectif de ce travail est d'examiner la stabilité structurale et mécanique d'un point de vue énergétique et élastique des deux phases Mo₂N à l'aide des calculs ab initio.

Le mémoire que nous présentons comprend trois chapitres :

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique sur les nitrures de métaux de transition et le nitrure de molybdène.

Dans le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

Introduction générale

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats d'autres travaux expérimentaux et théoriques.

Une conclusion générale de ces travaux ainsi que des perspectives sur les différents points abordés dans ce travail sont présentées à la fin de ce manuscrit.

Référence :

[1] I. Jauberteau, A. Bessaudou, R. Mayet, J. Cornette, J. L. Jauberteau, P. Carles, T. Merle Méjean, Molybdenum Nitride Films: Crystal Structures, Synthesis, Mechanical, Electrical and Some Other Properties, Coatings 5 (2015) 656.

C_hapitre 1

Généralité : Nitrures de métaux de transition et de molybdène

I.1.3. Configuration électronique :

Les éléments venant avant le groupe des métaux de transition (éléments 1-20) dans le tableau périodique ne possèdent pas d'électrons dans les orbitales **d**, mais seulement dans les orbitales **s** et **p**.

Du scandium au zinc, les éléments du bloc **d** remplissent progressivement leur orbitale **d** à travers la série. A l'exception du cuivre et du chrome, tous les éléments du bloc **d** ont deux électrons dans leur sous-couche extérieure **ns**, même les éléments avec une sous-couche (n-1) **d** incomplète. Ceci est inhabituel car normalement les orbitales de nombre quantique principale plus faible sont remplies avant les orbitales de nombre quantique plus élevé, mais dans ce cas les orbitales **ns** des éléments du bloc **d** ont une énergie plus faible que les orbitales (n-1) **d**. Comme les atomes sont toujours dans leur état énergétique le plus stable, les orbitales **ns** sont remplies d'abord. Le cuivre et le chrome possèdent un seul électron dans leur orbitale extérieure **4s** car le fait d'avoir une couche **3d** complètement remplie (Cu) ou demi-remplie (Cr) apporte une stabilisation électronique particulière.

Les métaux de transition sont des éléments du bloc **d**, qui remplissent progressivement une sous-couche électronique **d** en dessous d'une sous-couche **s** saturée, conformément à la règle de Klechkowski [1].

I.1.4. Propriétés :

Les métaux de transition ont en générale une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées sauf ceux du groupe 12, qui ont au contraire un point de fusion assez bas : le mercure est ainsi liquide au-dessus de - 38,8°C et le copernicien serait peut-être même gazeux à température ambiante. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche **d** à se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus grande est la cohésion du métal [2].

Ils possèdent des caractéristiques intéressantes pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ils peuvent former des alliages entre eux.

- Ils possèdent de nombreux états d'oxydation.
- Ils forment des composés colorés.
- Certains sont de bons catalyseurs.

I.2. Nitrures de métaux de transition :

I.2.1. Introduction :

Les nitrures de métaux de transition sont des matériaux intéressants du point de vue de leurs propriétés mécaniques, chimiques ou optiques. Leurs propriétés d'usage [3] que nous présentons ci-après, leur permettent d'être des candidats potentiels pour de nombreuses applications.

I.2.2. Caractéristique générale :

La plupart des nitrures ont la particularité d'être réfractaires. Leurs point de fusion sont élevés et se situent généralement aux alentours de 3000°C [4-7] et peuvent donc prétendre à des applications en ingénierie haute température (TiN, ZrN, TaN, Si₃N₄). Ces matériaux peuvent être utilisés sous forme de poudres, plus ou moins fines, pour renforcer des composites ou des superalliages sollicités à hautes températures utilisés dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale (AlN, Si₃N₄, TiN). Les poudres de nitrures constituent également, la matière première pour la fabrication de céramiques réfractaires (CrN, Cr₂N, ZrN, HfN, VN, NbN, CrN, Mo₂N, W₂N).

En outre, les nitrures de métaux de transition ont des conductivités thermiques similaires à celles des métaux et conduisent ainsi très bien la chaleur (YN, LaN, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, CrN, MnN). De même, leur conductivité électrique est comparable à celle des métaux, cette propriété étant étroitement liée au ratio : azote/métal.

Certains nitrures ont des comportements magnétiques particuliers dus à leur organisation interne (ZrN, HfN, VN, NbN, CrN, Mo₂N, η-Mn₃N₂, θ-Mn₆N_{5+x}, Ni₃N et W₂N). Une des familles de nitrures possédant plusieurs types de comportements magnétiques en fonction de la composition ou du mode de synthèse du matériau, est celle des composés à base de fer. Par exemple, la phase α-FeN possède des propriétés magnétiques douces (faible anisotropie et faible magnétostriction) et les propriétés magnétiques de Fe₄N sont modifiées en fonction de son mode de préparation. Plus précisément, préparé sous forme de poly-domaines, Fe₄N est un ferromagnétique doux tandis qu'élaboré en mono-domaine le champ coercitif peut être élevé.

Certains nitrures sont supraconducteurs et leurs températures critiques font partie des plus élevées dans le domaine de la supraconduction (ZrN , NbN , Mo_5N_6 , $\delta\text{-MoN}$, Nb_4N_5).

I.2.3. Propriétés :

I.2.3.1. Propriétés chimiques :

La plupart des nitrures ont la particularité d'être stable aux attaques chimiques et aux environnements réducteurs [4] (TiN , CrN_x). Leur grande stabilité est principalement due à la nature des liaisons qui assurent une forte cohésion du système. Plus précisément il s'agit d'un ensemble de liaisons covalentes et de liaisons ioniques (TiN , ZrN , HfN , Cu_3N , SnN_x). De ce fait, ces nitrures peuvent être des matériaux de remplacement non toxiques dans certaines applications.

I.2.3.2. Propriétés optiques :

Un des particularités des nitrures concerne leurs propriétés optiques. Effectivement, certains d'entre eux, préparés sous forme de films, présentent une sélectivité optique très intéressante dans diverses applications technologiques (TiN , ZrN , HfN). Par exemple, en possédant une absorbance élevée et une émittance thermique basse (émittance thermique : puissance émise par unité de surface), le nitrure sous forme de film peut servir de capteurs solaires sélectifs haut performance (Cr N_x).

I.2.3.3. Propriétés mécaniques :

Les nitrures présentent des propriétés mécaniques qui permettent divers types d'applications. En premier lieu, possédant une très grande résistance à l'abrasion, ils sont souvent utilisés en traitement de surface comme couches de protection d'outils et spécialement d'outils tranchants (CrN , Cr_2N , TiN , ZrN , TaN , Si_3N_4). Plus généralement, ils constituent des revêtements de protection (YN , LaN , TiN , ZrN , HfN , VN , NbN , TaN , CrN , MnN).

De plus, la micro dureté [8] des nitrures est aussi largement utilisée pour le renforcement ou l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à matrice métallique comme NiAl-AlN ou Al-AlN . Enfin, dans certains cas, les nitrures sont utilisés en tant que matrice du composite (TiN-TiB_2).

I.2.4. Structures cristallines :

Les carbures et les nitrures des métaux de transition sont des composés d'insertion des atomes d'azote (N) ou de carbone (C) dans les sites interstitiels des empilements compacts des métaux de transition. Ils sont généralement obtenus par frittage à chaud de poudres.

La structure cristalline de ces alliages interstitiels est généralement simple et similaire à celle des métaux purs (fcc, bcc, hex), au contraire par rapport aux autres groupes des composés comme les borures, les oxydes et les sulfures qui ont des formes cristallines plus complexes.

La plupart des mono-carbures et mono-nitrures des métaux de transition MX cristallisent dans la structure cubique à faces centrées de type NaCl (B1) où les atomes métalliques occupent les nœuds du réseau de Bravais, tandis que les atomes de métalloïde ($X=C$ ou N) se placent dans les sites interstitiels octaédriques. La Figure I.2 montre quelques structures cristallines pour les carbures et les nitrures des métaux de transition.

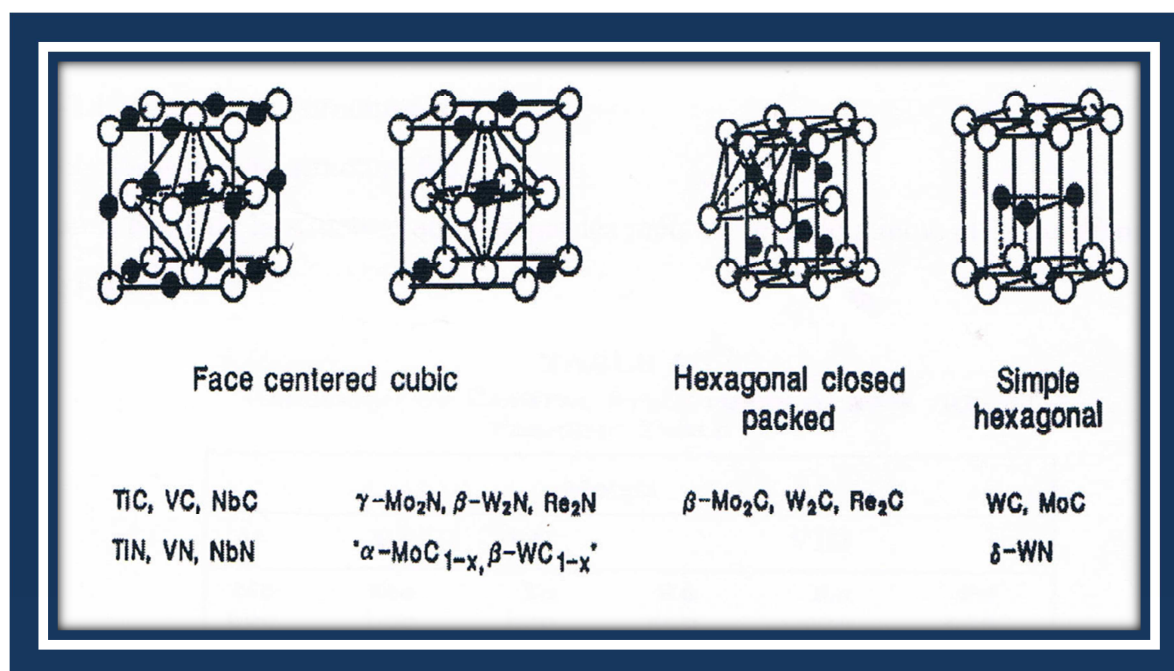


Figure I.2 : Structures cristallines communes des carbures et des nitrures des métaux de transition.

La simplicité trouvée dans les carbures et les nitrures des métaux de transition est probablement liée à la nature métallique dans ces composés. Toutefois, une des propriétés essentielles de ces composés est leurs grands écarts possibles à la stœchiométrie. La structure cristalline présente de nombreux défauts, la composition stœchiométrique existant

rarement. La stabilité est obtenue lorsque le rayon de l'atome non-métallique (r_X) et celui du métal r_M vérifient la loi de Hägg :

$$0,41 \leq \frac{r_X}{r_M} \leq 0,59$$

Cette loi traduit le fait que dans un site octaédrique, l'atome inséré doit être plus grand que la taille du site, mais ne doit pas dépasser une taille maximum. Pour $r = \frac{r_X}{r_M} < 0,59$, les structures adoptées sont A1, A2, A3 et hexagonal. Pour $r > 0,59$, des structures plus complexes se forment.

Il est à noter que la structure adoptée par les carbures et les nitrures des métaux de transition n'est jamais celle du métal pur. C'est-à-dire, si le métal a une maille hcp, son carbure ou nitrure a une maille métallique fcc ; le métal de structure fcc occupe une maille non-cubique dans le carbure ou nitrure ; et les métaux de structure bcc ont des mailles fcc et hcp dans les carbures et nitrures. Ceci a été bien expliqué par la théorie des liaisons de valence d'ENGEL BREWER.

D'après cette théorie la structure cristalline adoptée par un métal ou un alliage dépend du nombre d'électrons de la couche externe sp par atome (e/a) :

$e/a=1.5 \longrightarrow$ structure bcc.

$e/a=1.7-2.1 \longrightarrow$ structure hcp.

$e/a=2.5-3 \longrightarrow$ structure fcc.

Le tableau I.1 présente la structure adoptée par les métaux de la deuxième et la troisième rangé du tableau périodique.

Tableau I.1 : Structures cristallines des métaux de transition à travers le tableau périodique.

Metals					
V	VI	VII	VIII		
Nb bcc	Mo bcc	Tc hcp	Ru hcp	Rh ccp	Pd ccp
Ta bcc	W bcc	Re hcp	Os hcp	Ir ccp	Pt ccp

En se plaçant du gauche à droite du tableau, la structure cristalline évolue du bcc à hcp et finalement à fcc (ccp). Les composés du groupe VI ont une stœchiométrie M_2X ($X=C, N$), par contre les composés des groupes III – V montrent une stœchiométrie MX , et les VII – VIII adoptent les formules M_3X ou M_4X . Le tableau I.2 montre les progressions des structures cristallines des carbures et des nitrures.

Tableau I.2 : Progressions des structures cristallines des carbures et des nitrures.

INTERSTITIAL ALLOYS		
Mo bcc	β -Mo ₂ C hcp	γ -Mo ₂ N, MoO _x C _y ccp
W bcc	β -W ₂ C hcp or hex'	β -W ₂ N ccp

La forme cristalline à haute température des métaux de transition (groupe III-VI) est bcc. Lors de la formation des carbures et des nitrures, ces métaux adoptent la forme MX où chaque site interstitiel octaédrique est occupé. La structure bcc se transforme en B1(NaCl) dans laquelle les atomes du métal forment une maille fcc. Cela se produit car la structure MX présente un rapport élevé des électrons sp non métalliques par les électrons du métal (X/M) qui donne suivant la règle d'Engel Brewer la structure fcc [9-13].

I.2.5. Applications :

Après avoir brièvement les principales propriétés des nitrures de métaux de transition, voici un bref récapitulatif des applications technologiques potentielles (notées P) ou effectives (notées E) concernant.

- Electronique : métallisations multicouches de circuits intégrés (E). Détecteurs de gaz(P).
- Microélectronique et optoélectroniques : GaN, semi-conducteur, pour l'élaboration de diodes électroluminescentes et de lasers bleus (P).
- Optique : films de TiN, ZrN, HfN et CrN_x, utilisés comme capteurs solaires haute performance (fonctionnant à très hautes températures) (P). Films de Cu₃N et SnN_x pour le stockage optique de l'information (P).

- Magnétisme : des plaquettes de Fe_4N mono-domaine utilisées pour l'enregistrement magnétique haute densité (P).
- Mécanique : Incorporation de particules de AlN pour l'amélioration des propriétés mécaniques de composites à matrice métallique (E). Elaboration de composites à matrice céramique (TiN compacté) possédant de bonnes performances à hautes températures (E). Traitements de surface : couches de protection (E) (YN , LaN , TiN , ZrN , HfN , VN , NbN , TaN , CrN , MnN , TiN) et de décoration (E) (TiN , CrN , Cr_2N).
- Catalyse : utilisation de nitrures à grandes surface spécifique comme catalyseur, pouvant même remplacer certains métaux nobles (E).

Nous avons réuni dans le tableau ci-dessous les principaux nitrures des métaux de transition :

Tableau I.3 : principaux nitrures des métaux de transition.

Noms	Synonymes formules	Struct.cristal. Couleur	Densités (kg/dm^3)	Temp.de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	Utilisations
Nitrure de hafnium	HfN	Cubique à face centrée	13,8	3310	
Nitrure de niobium	Nb_2N	Hexagonale	8,08		
Nitrure de scandium	ScN	Cubique à face centrée	4,45	2650	
Nitrure de tantale	TaN	Hexagonale Bronze-brun ou noir	16,30	3360 ± 50	Electronique
Nitrure de titane	TiN	Cubique à face centrée Jaune-bronze	5,22	2930	Mécanique
Nitrure de vanadium	VN	Cubique à face centrée	6,10	2030	
Nitrure de zirconium	ZrN	Hexagonale	7,32	2980	

I.2.6. Liaisons chimiques :

Les calculs théoriques des structures de bandes des nitrures des métaux de transition montrent que les liaisons impliquées dans ces composés ont des contributions simultanément des liaisons métalliques, covalentes et ioniques. En ce qui concerne la

contribution des liaisons métalliques, elles sont reliées aux réarrangements des liaisons métal-métal alors que celle des liaisons covalentes est due à la formation d'une liaison covalente entre les atomes de métal et de l'azote. Par contre, la contribution des liaisons ioniques est caractérisée par un transfert de charge entre le métal et l'azote. En général, il existe deux propriétés électroniques importantes qui sont reliées premièrement à la direction de transfert de charge et deuxièmement à l'effet de la modification de la bande d du métal lors de la formation du nitrure.

En ce qui concerne la direction de transfert des charges, les études montrent que le transfert se produit du métal vers l'azote. Le caractère ionique des nitrures, augmente en allant du groupe VI B vers IV B. Cette tendance est habituellement attribuée à la décroissance d'électronégativité des métaux purs [14].

I.3. Nitrures de molybdène :

I.3.1. Diagramme de phase :

Le diagramme de phase du système molybdène-azote (Mo-N) [15] est présenté dans la Figure I.3. Le système Mo-N existe dans les phases suivantes :

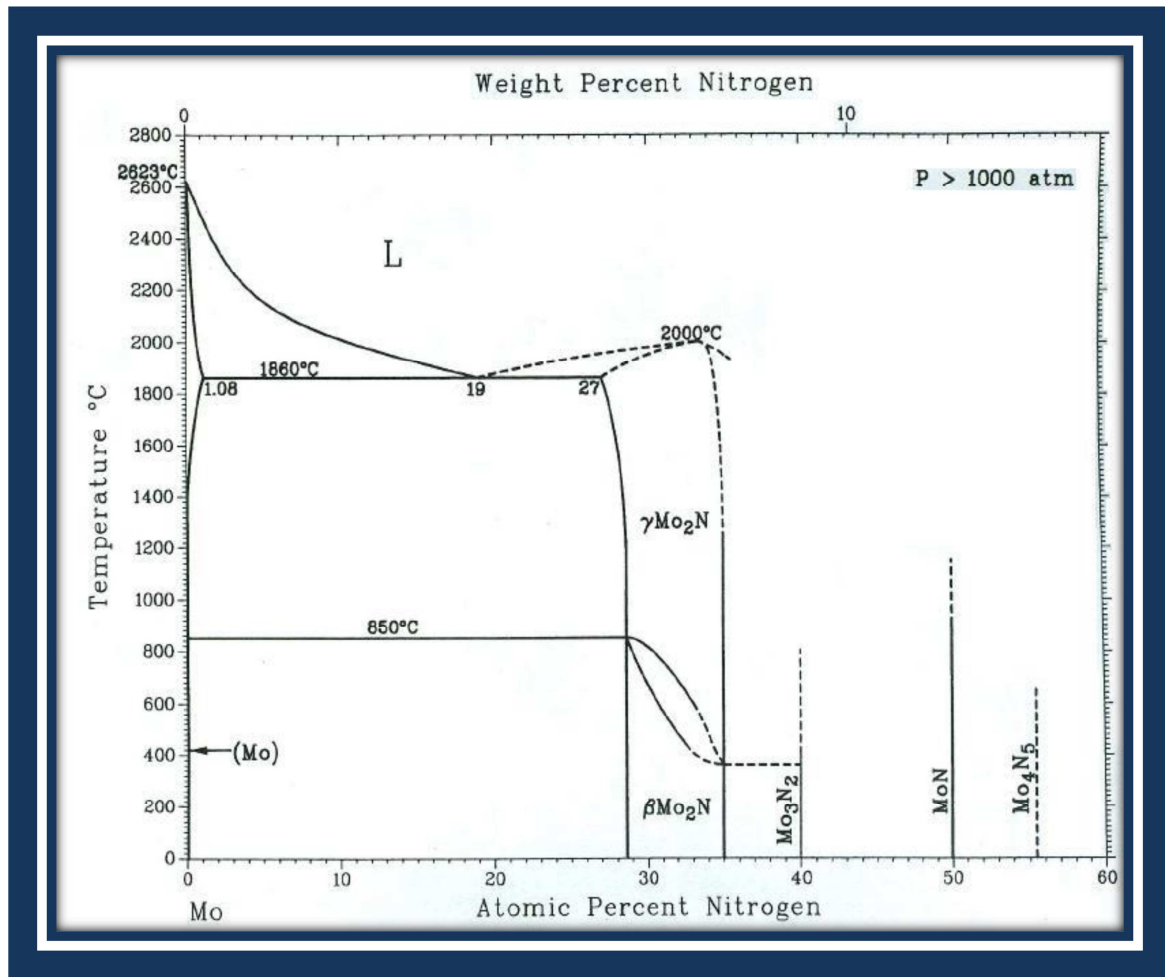


Figure I.3 : Diagramme de phase de molybdène-azote [16].

I.3.1.1. La phase α :

Dans cette phase, le molybdène (Mo) contient très peu d'azote de 0 à 1,08 %. Le molybdène existe dans le système de réseau cubique centré en phase α . La concentration atomique en azote dans α -Mo est très basse, inférieure à 1000 °C et atteint la concentration maximale de 1,08% à la température eutectique de 1860 °C à l'intersection des lignes liquidus et solidus.

I.3.1.2. La phase β :

Le molybdène et l'azote cristallisent à basse température pour former β -Mo₂N. Les cristaux de β -Mo₂N sont tétraonaux à faces centrées avec une rangée ordonnée d'atomes d'azote où la concentration d'azote est de 28,7 à 35%. Les paramètres de maille pour la cellule unitaire β -Mo₂N sont $a = b \neq c$. β -Mo₂N a la structure I4₁/amd comme montre la Figure

I.4, cette structure est considérée comme une modification tétragonale de la phase cubique γ - Mo_2N avec le paramètre de maille c doublée.

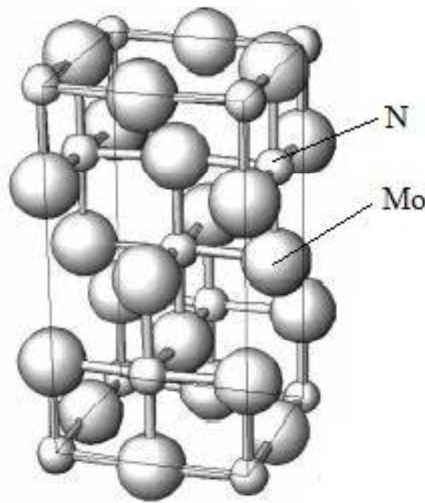


Figure I.4: Structure cristalline de β - Mo_2N .

I.3.1.3. La phase γ :

γ - Mo_2N contient des concentrations atomiques d'azote de 27 - 35 % et se forme à des températures élevées sous forme de réseau cubique à faces centrées de structure B1 défectueuse (Figure I.5), la moitié des positions du sous-réseau à l'azote étant vacantes.

Il existe également une phase B1-MoN qui se forme en augmentant la concentration en azote et en remplissant les sites vacants du sous-réseau d'atomes d'azote dans la structure défectueuse de B1 γ - Mo_2N .

Mais le diagramme de phase ne montre pas le B1-MoN car il est thermodynamiquement instable et que le δ -MoN hexagonal est stable du point de vue thermodynamique.

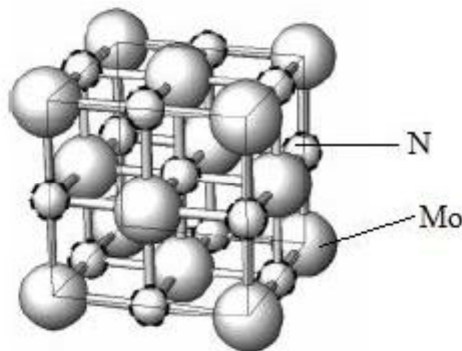


Figure I.5: Structure cristalline de γ - Mo_2N .

I.3.1.4. La phase δ :

δ -MoN est formé à 50 % d'azote et a une structure hexagonale et appartient au groupe d'espaces $P6_3mmc$, comme montre la Figure I.6. Quelques raies supplémentaires faibles dans le diagramme de diffraction des rayons X indiquent la présence d'un super-réseau.

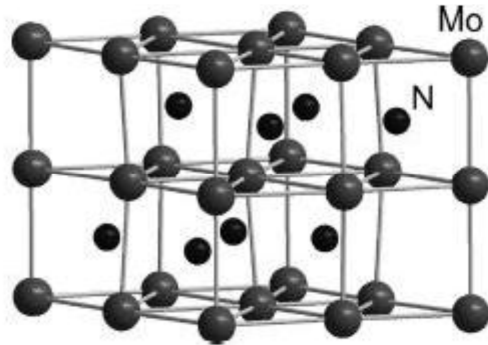


Figure I.6 : Structure cristalline de δ -MoN.

1.3.2. Propriétés structurales et mécaniques du nitrure de molybdène (Situation expérimentale) :

Le nitrure de molybdène cristallise en diverses phases en fonction des conditions de synthèse, notamment la température, la pression partielle d'azote, le substrat et l'énergie des espèces en cours de dépôt. Le γ -Mo₂N cubique est le plus commun expérimentalement phase observée de nitrure de molybdène, alors que β -Mo₂N tétragonale et δ -MoN hexagonale ont également été rapportés.

De nombreuses études ont signalé la synthèse de γ -Mo₂N en tant que matériau à revêtement dur [17-19]. En revanche, peu d'études ont rapporté la synthèse et la caractérisation de β -Mo₂N. D'après K. Inumaru [20], ceci est probablement dû au fait que β -Mo₂N se transforme facilement en γ -Mo₂N à des températures élevées (673-1113 K).

La pulvérisation de cibles de molybdène en présence de gaz Ar et N₂ conduit à la formation de γ -Mo₂N pour des concentrations d'azote plus faibles et de δ -MoN à des concentrations d'azote plus élevées. Les propriétés des films de Mo-N et la variation de ces propriétés avec la phase de Mo-N seront expliquées :

La dureté des films de nitrure de molybdène, MoN_y change avec la stœchiométrie de l'azote y et la phase de Mo-N. La dureté des films de nitrure de molybdène diminue avec l'augmentation de y en présence de fcc γ -Mo₂N. Cette tendance de la dureté est liée à la force de la liaison Mo-N. Initialement, pour les faibles concentrations en azote, les

électrons dans les bandes de liaison de basse altitude correspondant au sous-niveau 4d dans le Mo (avec la configuration électronique [Kr] 5s¹4d⁵) et le sous-niveau 2p dans le N (avec la configuration électronique 1s²2s²2p³) s'hybrident fortement pour former une liaison Mo-N covalente, ce qui résulte une dureté élevée. Avec l'augmentation de la concentration en azote, les bandes de liaison de basse altitude sont toutes occupées par des électrons et les électrons supplémentaires occupent les bandes anti-liaison de plus haute altitude. Cela provoque la rupture de la liaison covalente, créant une liaison ionique plus faible; par conséquent, la dureté diminue. Avec l'apparition du δ -MoN hexagonal, la dureté augmente en raison d'une énergie de cohésion supérieure.

La phase δ -MoN a un module de compression plus élevé que celui du γ -Mo₂N. E. Soignard et al. ont rapporté un module de compression de 345 GPa pour δ -MoN et de 301 GPa pour γ -Mo₂N. Le module de compression plus élevé dans le cas de δ -MoN est dû à l'énergie de cohésion plus élevée de δ -MoN.

Une dureté plus élevée est généralement observée dans les films soumis à une contrainte de compression élevée, où les matériaux les plus doux présentent une contrainte de traction. P. Hones et al. ont déterminé la contrainte résiduelle dans les films Mo-N et ils ont constaté que les films γ -MoN présentaient une contrainte de traction avec $1,6 \pm 0,4$ GPa, les films B1 MoN_{0,8} présentaient une contrainte de traction de $2,05 \pm 0,1$ GPa et que les films δ -MoN présentaient une contrainte de compression de $-3,3 \pm 0,2$ GPa.

Les films de δ -MoN sont des films très chargés et très ordonnés, stables par rapport aux autres phases de Mo-N.

Références :

- [1] Métaux de transition. Gerloch M, constable EC. Transition metal chemistry. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 2000, p211.
- [2] Chimie organométallique (1ère partie) Poly p219-233 et p240-243.
- [3] S.T. Oyama, in: The chemistry of transition metal carbides and nitrides: Blackie academic and professional, New York 1996.
- [4] E.G. Gillan and R.B. Kaner, Rapid solid-state synthesis of refractory nitrides. Inorg. Chem., 1994. 33: p. 5693-5700.
- [5] R. Dwilinski, et al., GaN synthesis by ammonothermal method. Act. Phys. Polonica A, 1995. 88(5): p. 833-836.
- [6] R. Dwilinski, et al., Exciton photo-luminescence of GaN bulk crystals grown by the ammono method. Mater. Sci. Eng. B, 1997. 50: p. 46-49.
- [7] C. Collado, et al., Nouvelles voie d'élaboration de GaN: la synthèse solvothermale, in Chimie de l'état solide et cristalochimie / Solid state chemistry and cristallochemistry, C.R.A.d.S. Paris, Editor. 1999: Paris. p. 483-485.
- [8] P. Ettmayer, and W. Lengauer, Nitrides: transition metal solid state chemistry. p. 2498-2515.
- [9] A. Hoerling, J. Sjöln, H. Willmann, T. Larsson, M. Odén, L. Hultman, Thin Solid Films 516, 6421(2008).
- [10] Hiroyuki Hasegawa, Ayako Kimura, Tetsuya Suzuki, Surface and Coatings Technology 132, (2000) 76.
- [11] P. Jin, S. Nakao, S. Tanemura, S. Maruno, Thin Solid Films 271, 19 (1995).
- [12] T. Chihi, S. Boucetta and D. Maouche, ACTA Physica Polonica A 116(6), 1085 (2009).
- [13] L.A. Donohue, J. Cawley, J.S. Brooks, Sur. and Coatings Technology 72, 128 (1995).
- [14] Thèse de doctorat. Eglantine COURTOIS .laboratoire du groupe d'études de métallurgie Physique et de physique des matériaux de l'INSA de lyon.
- [15] R. Ferro, R. Marazza, Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 1 No. 2 (1980) p82.
- [16] T. B. Massalski, H. Okamoto, Binary Alloy Phase Diagrams, in: Anonymous, pp. 2631, 2632.
- [17] V. P. Anitha, S. Major, D. Chandrashekharam, M. Bhatnager, Surf.Coat. Technol. 79 (1996).
- [18] Y. M. Wang, R. Y. Lin, Mater. Sci. Eng., B 112 (2004).
- [19] M. Bereznai, Z. Tóth, A. P. Caricato, M. Fernández, A. Luches, G. Majni, P. Mengucci, P. M. Nagy, A. Juhász, L. Nánai, Thin Solid Films 473 (2005).
- [20] K. Inumaru, K. Baba, S. Yamanaka, Chem. Mater. 17 (2005) 5935-5940.

Chapitre 2

Méthode et code de calcul

2.1. Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électron et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps forcément interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (structurales, électronique, mécaniques....), et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent.

2.2. Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger indépendante du temps d'un système moléculaire de N_e électrons de masse m_e situés en r_i et N_n noyaux de masse m_n situés r_n R_I est définie comme suit :

$$\hat{H} \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (2.1)$$

Où E est l'énergie du système, ψ est la fonction d'onde de ce système et $\hat{H}$ est l'hamiltonien totale donné sous la forme suivante [1,2] :

$$\hat{H} = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{n-n} + V_{e-e} \quad (2.2)$$

Où :

$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$ et $T_n = \frac{-\hbar^2}{2m_n} \sum_I \nabla_I^2$ sont respectivement les termes d'énergie cinétique nucléaire et électronique ;

$V_{n-e} = - \sum_{i,j} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$ est le terme d'énergie potentielle d'attraction noyau-électrons ;

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$ et $V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ sont respectivement les termes d'énergie potentielle de répulsion noyau-noyau et électron-électron.

Avec $Z_{(I)}$ est le nombre atomique des noyaux, et e c'est la charge d'électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger de ce système est impossible dans la pratique à cause de nombre très élevé des interactions mises en jeu, c'est pour ça il s'avère donc nécessaire de passer par des approximations de simplification [3].

2.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Afin de réduire la complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer [4] a été introduite en se basant sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. La différence importante de masse implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que ceux des électrons du système, ce qui offre la possibilité de découpler les mouvements des différentes particules (électrons et noyaux) de sorte que l'on peut envisager la séparation des variables électronique et nucléaires. Dans ce contexte, et en considérant que les noyaux sont figés, leur énergie cinétique devient nulle ; l'énergie d'interaction coulombienne répulsive (V_{n-n}) devient constante et est prise comme nouvelle origine des énergies. On écrit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + C^{ste} \quad (2.3)$$

Par conséquent, l'hamiltonien du système se réduit aux termes de l'énergie cinétique des électrons, de l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et celui de l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux, et on écrit :

$$\hat{H}_T = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2.4)$$

Où $\hat{V}_{ext}$ représente à la fois le potentiel du aux interactions noyaux-noyaux et à celles des autres électrons-noyaux dans le système et $\hat{V}$ le potentiel de Hartree. Cependant, l'approximation de Born-Openheimer ne permet toujours pas de résoudre l'équation de Schrödinger en raison de la corrélation des interactions de la distribution des

électrons. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires, dont celle de Hartree [5].

2.4. Approximation de Hartree-Fock :

La méthode de Hartree [5] permet de réduire le système à N corps en un système à une particule en considérant les électrons comme indépendants, et chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen créé par les autres particules et de faire correspondre une orbitale à chaque électron.

La fonction d'onde du système électronique est considérée comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.5)$$

En 1930 Fock [6] a montré que les solutions de l'hamiltonien (2.4) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques.

L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.6)$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons, de mêmes nombres quantiques, de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi que l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i. Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous d'un « déterminant de Slater » :

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

La fonction d'onde ψ donnée par ce déterminant conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule :

$$\left[\mathbf{T} + \vec{\mathbf{V}}_{\text{ext}}(\vec{\mathbf{r}}) + \sum_{j=1}^N \int \frac{|\psi_j(\vec{\mathbf{r}}')|}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} d^3\vec{\mathbf{r}}' \right] \psi_i(\vec{\mathbf{r}}) - \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\psi_j^*(\vec{\mathbf{r}}') \cdot \psi_i(\vec{\mathbf{r}})}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} d^3\vec{\mathbf{r}}' \psi_j(\vec{\mathbf{r}}) = E_i \psi_i(\vec{\mathbf{r}}) \quad (2.8)$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaire en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [7].

Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger.

Cependant, la portée des calculs à de tous petits systèmes est limitée par le nombre de configurations qui croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu. Pour y remédier, du moins en partie, la théorie de la fonctionnelle de la densité a été élaborée pour la résolution de l'équation de Schrödinger à partir de la densité électronique qui est prise pour variable fondamentale décrivant l'état d'un système, et non des fonctions d'ondes, donnant ainsi une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3N$, aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, ramenant ainsi un système à N corps à un système à une particule.

2.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

2.5.1. Introduction

Peu de temps après la formulation de la mécanique quantique dans les années 1920, Thomas (1926) et Fermi (1928) [8,9] ont introduit l'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité électronique, mais la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock dans la mesure où les orbitales n'étaient pas représentées. Dirac [10] a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurerait toujours absent dans cette approche. Ce n'est que vers le

milieu des années 1960 que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), élaborée par Hohenberg et Kohn (1964) [11] et Kohn et Sham (1965) [12], a fourni le fondement d'une approche théorique précise du calcul de la structure électronique. Mais bien avant, motivé par la recherche de méthodes pratiques pour le calcul de structure électronique, Slater (1951) [13] a mis au point une approche qui deviendra plus tard la méthode X_α (Slater, 1974) qui était à l'origine prévue comme une approximation de la théorie Hartree-Fock. Aujourd'hui, la méthode X_α est considérée comme une forme simplifiée ou précurseur de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle la densité électronique de l'état fondamental. La formulation de l'équation de Schrödinger dans le cadre de cette théorie est basée sur la densité électronique, régie par les théorèmes de Hohenberg et Kohn [11] présentés ci-après.

2.5.2. Les théorèmes de Hohenberg-kohn :

L'état fondamental du système est décrit par la fonction d'onde $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ qui correspond à une unique densité électronique $\rho_0(\vec{r})$. Cette fonction d'onde, et l'énergie E_0 qui lui est associée, sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale du système. Le potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ créé par les N noyaux du système est alors complètement déterminé et fixe donc l'hamiltonien. Ainsi, le nombre d'électron n et le potentiel $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$, définissent toutes les propriétés de l'état fondamental.

En 1964, Hohenberg et kohn [11] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ donné, il ne peut lui être associé qu'une densité électronique $\rho(\vec{r})$ unique.

Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $(\vec{r})$, ce qui en principe permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

Cette énergie peut alors s'écrire :

$$E[\rho] = \hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] + \hat{V}_{Ne}[\rho] \quad (2.9)$$

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \underbrace{\hat{V}_{Ne}[\rho]}_{\int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (2.10)$$

Le terme $\hat{F}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ et constitue dans la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Le terme $\hat{T}[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{V}_{Ne}[\rho]$ exprime l'interaction électrons / noyaux. Le potentiel $\hat{V}_{ee}[\rho]$ peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne $\hat{J}[\rho]$ et un terme non-classique d'échange-corrélation très important mais également très difficile à évaluer.

2.5.3. Les équations de Khon-Sham :

L'approche de khon-Sham [12] réalise une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif $\hat{v}_{eff}(\vec{r})$ et un système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Cette approximation réduit le problème de « N électrons » à des équations mono électroniques qui vérifie :

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{v}_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.11)$$

L'hamiltonien totale de ce système est donc :

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^n \hat{v}_{eff}(\vec{r}_i) \quad (2.12)$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$\hat{T}_{KS}[\rho] = \langle \psi_{KS} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \psi_{KS} \rangle = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (2.13)$$

La densité électronique associée est donc :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n | \phi_i(\vec{r}, \mathbf{s}) |^2 \quad (2.14)$$

A partir de l'équation (2.11), on peut alors écrire :

$$\hat{F}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad (2.15)$$

Où :

$$\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho] \text{ est l'énergie d'échange corrélation.}$$

Soit, toujours d'après l'équation (2.11) :

$$\hat{E}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.16)$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $\hat{E}_{xc}[\rho]$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

2.5.4. Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation :

2.5.4.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

C'est la méthode la plus simple pour décrire l'énergie d'échange-corrélation d'un système électronique. Dans cette approximation, la fonctionnelle $\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho]$ peut s'écrire :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (2.17)$$

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$\hat{E}_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \quad (2.18)$$

Avec :

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (2.19)$$

C'est d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [14] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $E_c^{LDA}(\rho)$. Ces valeurs ont été ensuite interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [15] et par Perdew et Zunger [16] pour finalement obtenir une forme analytique de $E_c^{LDA}(\rho)$.

La plus grande source d'erreur en LDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

Il est donc nécessaire de rendre plus précise la description de l'énergie d'échange-corrélation afin de pouvoir représenter correctement le système.

2.5.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$ est introduit afin de rendre compte du non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (2.20)$$

De même que précédemment, on peut séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$\hat{E}_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (2.21)$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [17] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [18] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [19,20] qui ont été utilisées ici. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

2.6. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Le théorème de Bloch [21] énonce que la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique est le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique f_i de même périodicité que le potentiel cristallin :

$$\phi_i(\vec{r}) = f_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.22)$$

Où $\vec{k}$ est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) du potentiel périodique. La fonction f_i peut ensuite être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes $\vec{G}$ et telles que :

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.23)$$

En remplaçant par cette expression dans l'équation (2.22) on obtient la fonction d'onde mono-électronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \quad (2.24)$$

Pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes.

Néanmoins, en pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ vérifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (2.25)$$

Où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande, plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

2.7. Approximation du pseudo-potentiel

La majeure partie des propriétés chimiques et physiques d'un solide ou d'une molécule ne dépendent quasi-exclusivement que des électrons de valence des atomes qui les composent. Les électrons les plus internes, appelés électrons de cœur, ne participent pas aux liaisons chimiques.

L'utilisation d'un pseudo-potentiel correspond à une volonté de simplifier et donc d'accélérer les calculs DFT. En effet, dans ce type d'approche, seuls les effets dus aux électrons de valence sont traités au cours du calcul, au contraire des effets dus aux électrons de cœur. Ces derniers, fortement liés au noyau atomique, sont très localisés. Dès lors, ils ne participent que très peu à la liaison chimique et influencent donc faiblement les propriétés du solide qui nous intéressent. En revanche, le potentiel créé par les électrons de cœur est fortement oscillant et engendre des coûts importants en termes de temps de calcul [22].

Puisque les électrons de valence se comportent pratiquement comme des électrons libres, dans les métaux, et qu'un solide est modélisé par un arrangement périodique d'atomes, la base naturelle pour faire les calculs numériques est donc la base d'ondes planes (Figure 2.1).

Le pseudo potentiel doit satisfaire les critères suivants :

1. Il doit tenir en compte de l'interaction avec le noyau écrantée, la répulsion électronique (Hartree), la répulsion due au principe de Pauli et l'interaction échange corrélation.
2. L'effet relativiste des électrons de cœur pour les atomes lourds.
3. il doit assurer la continuité de la fonction d'onde.

Il y a des pseudo-potentiels pour la plus part des éléments du tableau périodique qui ont été calculés par plusieurs groupes de recherches, comme il y a des codes de calcul spécial pour générer ces pseudo-potentiels.

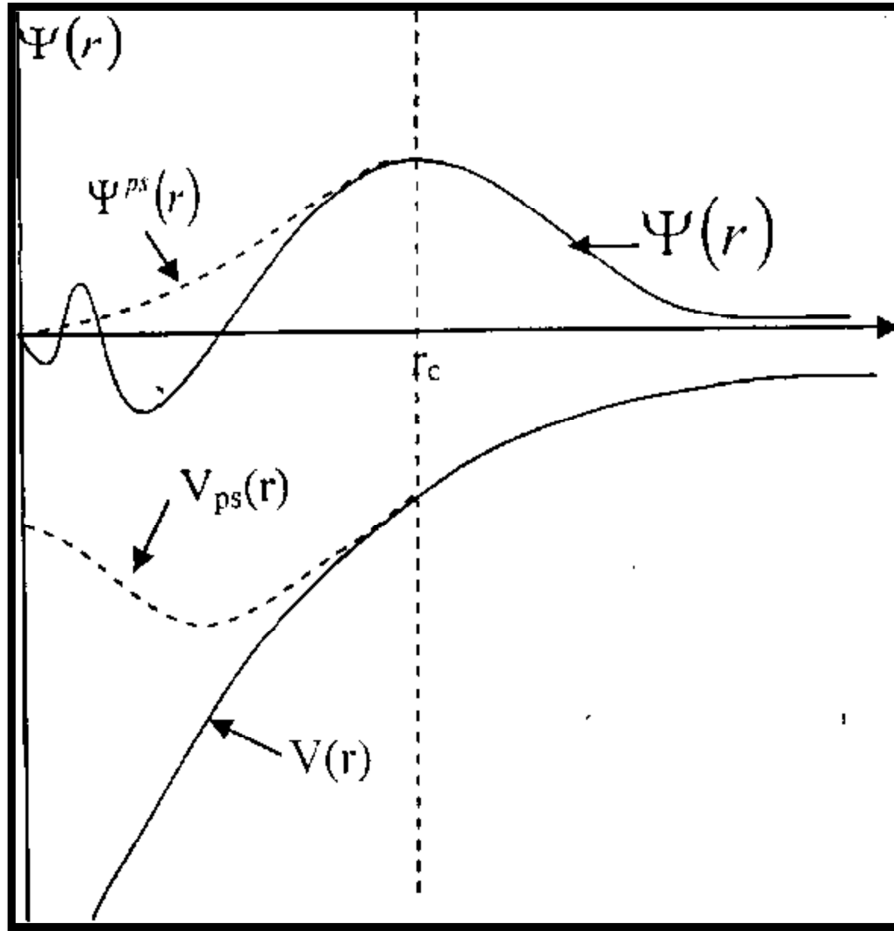


Figure 2.1: Le potentiel, et la fonction d'onde dans: le cas réel (ligne continue) et le cas du pseudo potentiel (ligne discontinue)

2.8. Le code VASP

Le code VASP [23,24] (Vienna *ab initio* Simulation Package), est un code permettant d'effectuer des calculs de DFT en utilisant l'approche périodique. Dans cette approche, le système est défini par une super cellule répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cette approche est parfaitement adaptée pour les solides et les surfaces car elle permet de simuler des systèmes infinis et résoudre par la même occasion, le problème des effets de bords.

Le calcul est effectué de manière itérative et auto-cohérente, c'est-à-dire que les données de sortie du pas $n-1$ servent de données d'entrée au pas n (Figure 2.2). Le point de départ est donné par un ensemble de fonctions d'onde d'entrée de densité ρ_0 . La construction et la résolution de l'hamiltonien de Kohn-Sham (équation 2.11) permet de construire un nouveau jeu de fonctions d'ondes dont les occupations

donnent une nouvelle densité ρ_1 . Ces deux densités sont ensuite mélangées et la résultante ρ_2 est soumise aux tests de convergence.

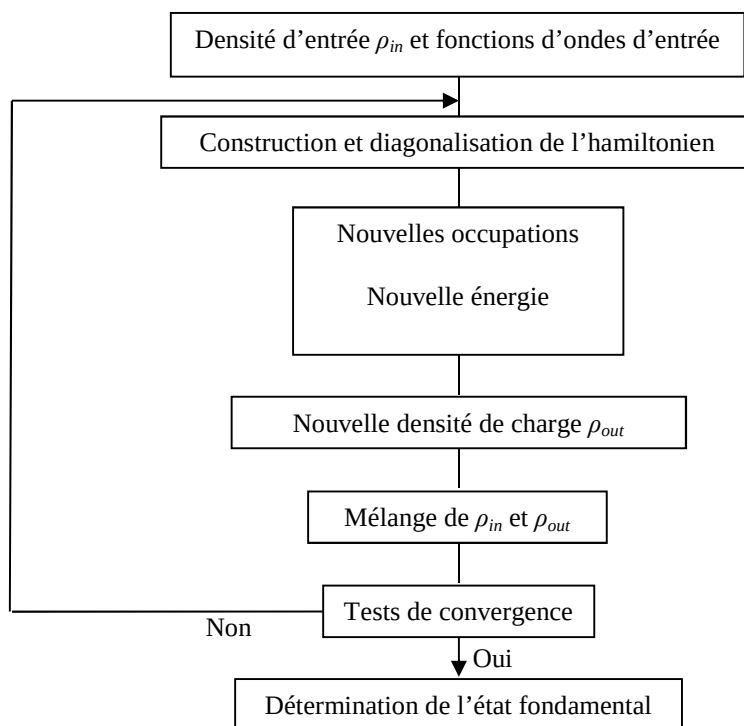


Figure 2.2: Principe du cycle auto-cohérent de VASP

Tant que la différence n'est pas inférieure au critère de convergence, on considère que l'état fondamental n'est pas atteint. Ainsi, si le test est négatif, ρ_2 est réinjectée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que le mélange des densités satisfasse les tests de convergence. Ce mélange des densités permet une convergence plus rapide car il atténue les fluctuations d'un cycle à l'autre et évite donc à priori, de fortes variations dans l'énergie totale du système.

Références :

- [1] R. G. Parr Et W. Yang. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, (1989).
- [2] Richard M. Martin. Electronic Structure : Basic Theory And Practical Methods. Cambridge-university Press, (2004).
- [3] S. Cottenier. Density Functional Theory And The Family Of (L) Apw-Methods : A Step- Bystep Introduction, (2004).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys., 87, 457 (1927).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cambridge. Philos. Soc., 24, 328 (1928).
- [6] V. A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [7] E. P. Wigner, Trans. Faraday Soc., 34, 678 (1938).
- [8] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., vol. 23, 1927, p. 542-548
- [9] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei, vol. 6, 1927, p. 602-607
- [10] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [13] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [14] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. (1980) 566-569.
- [15] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200-1211.
- [16] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048-5079.
- [17] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785-789.
- [18] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098-3100.
- [19] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.
- [20] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671-6687.
- [21] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [22] Boumedienne Berrahil, «Effet de la substitution du Ca sur les propriétés structurales et magnétiques de la pérovskite orthorhombique TbMnO₃». MEMOIRE DE MASTER. Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (2017).
- [23] G. Kresse, J. Hafner, Phys. Rev. B 49 (1994) 14251-14269.
- [24] G. Kresse, J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15-50.

C_hapitre 3

Résultats et discussions

3.1. Introduction :

Notre travail a pour objectif d'examiner la stabilité structurale et mécanique de Mo_2N . Nous commencerons par l'étude des propriétés structurales et électroniques des deux phases $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ et $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$. Ensuite les propriétés mécaniques de ces deux phases.

3.2. Structures cristallines :

3.2.1. La structure $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$:

Comme le montre la Figure 3.1, le nitrure $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ possède une symétrie cubique à faces centrées de groupe d'espace ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [1]. Les atomes de molybdène forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) et les atomes d'azote occupent 50% des sites octaédriques avec un rapport N/Mo de 0.534 [2,3] du cristal en formant une structure simple. Les positions atomiques de la structure $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ sont données dans le tableau 3.1.

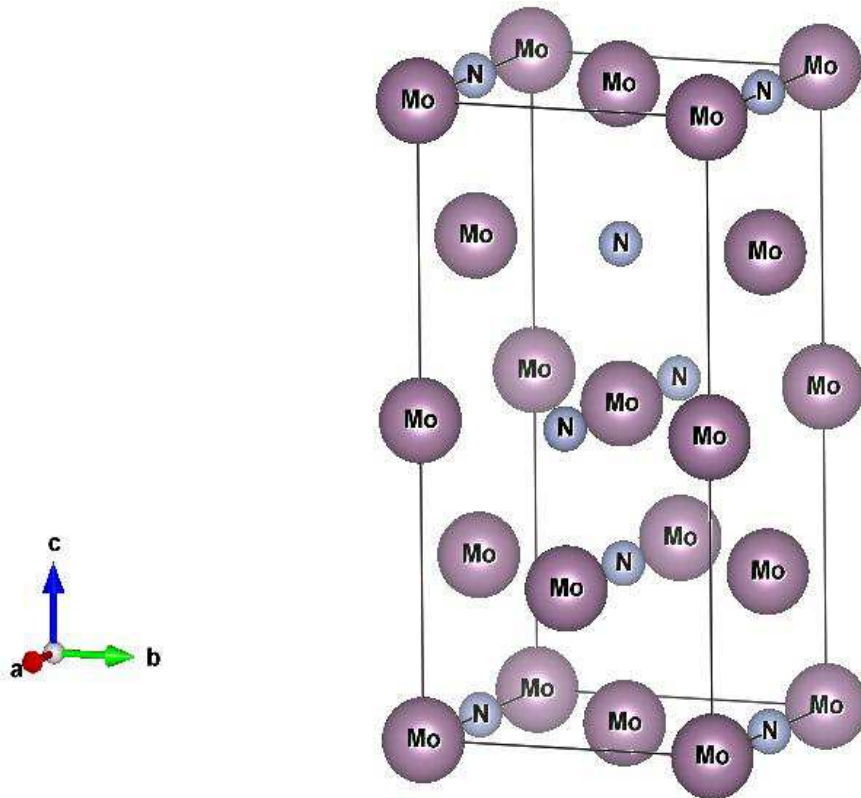


Figure 3.1 : la structure $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$

Tableau 3.1 : Positions atomiques de la structure γ -Mo₂N

Système cristallin		cubique a faces centrées			
Groupe d'espace		Fm $\bar{3}$ m			
Positions	Mo	(0, 0, 0)	(1/2, 1/2, 0)	(1/2, 0, 1/4)	(0, 1/2, 1/4)
		(0, 0, 1/2)	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/2, 0, 3/4)	(0, 1/2, 3/4)
	N	(1/2, 0, 0)	(1/2, 1/2, 1/4)	(0, 1/2, 1/2)	(1/2, 1/2, 3/4)

3.2.2. La structure β -Mo₂N :

Ce nitrure possède une symétrie quadratique (Figure 3.2). Les atomes d'azote occupent les principaux sommets du réseau et la moitié des sites interstitiels et les atomes de molybdène occupent la moitié des arrêts du réseau quadratique. Cette phase est la première à se former dans la série des nitrures de molybdène. Les positions atomiques de la structure β -Mo₂N sont données dans le tableau 3.2.

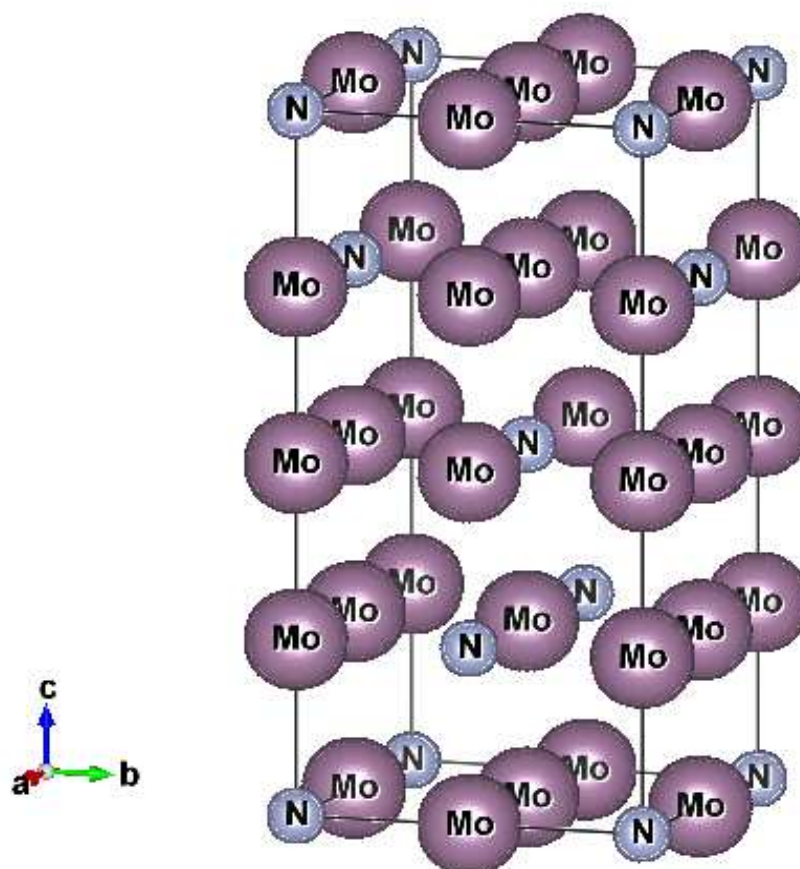


Figure 3.2 : La structure β -Mo₂N

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau 3.2 : Positions atomiques de la structure β -Mo₂N

Système cristallin		Tétragonal			
Groupe d'espace		I4 ₁ /amd			
Positions	Mo	(0, 0, 1/4)	(0, 0, 3/4)	(1/2, 1/2, 1/4)	(1/2, 1/2, 3/4)
		(0, 1/2, 1/2)	(1/2, 0, 1/2)	(1/2, 0, 0)	(0, 1/2, 0)
	N	(0, 0, 0)	(0, 1/2, 1/4)	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/2, 0, 3/4)

3.3. Détail du calcul :

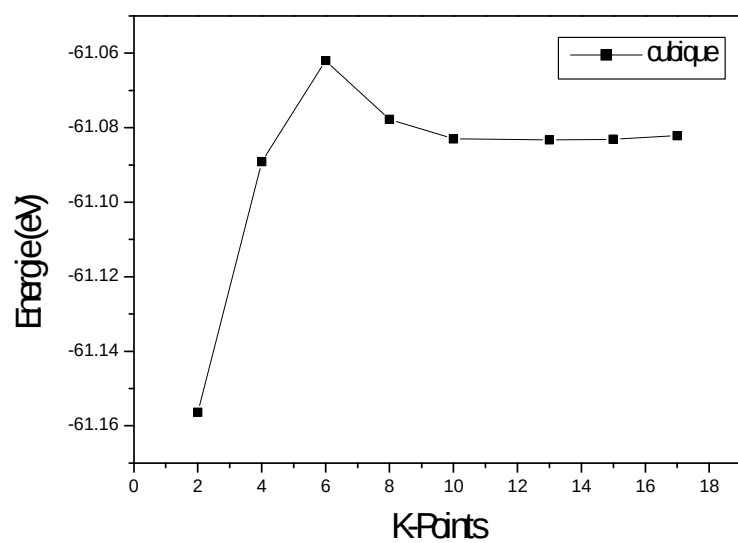
Les calculs effectués tout au long de ce travail sont de type ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette théorie est mise en application par le code VASP. (Vienna Ab initio Simulation Package) (Chapitre 2). Les pseudopotentiels ultra doux de type Vanderbilt sont utilisés avec une base d'ondes planes. La configuration électronique considérée du composé Mo₂N est donnée dans le tableau 3.3. Les effets d'échange et corrélation (XC) sont traités par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Tableau 3.3 : Configuration électronique du composé Mo₂N

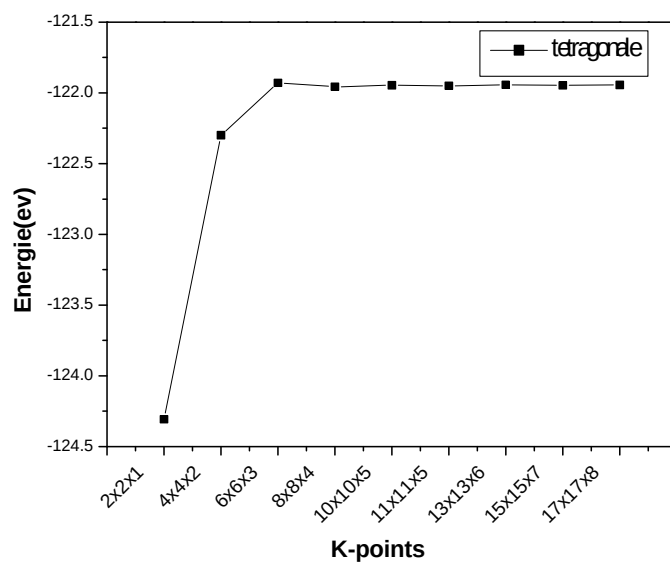
Atome	Nombre atomique	Configuration électronique
Mo	42	4d ⁵ 5s ¹
N	7	1s ² 2s ² 2p ³

3.3.1. Test de convergence des points K :

Nous avons commencé dans notre étude par optimiser le nombre de points spéciaux « K » pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB) en utilisant la méthode de Monkhorst-Pack [4]. Les variations des énergies totales en fonction du nombre des points K pour le γ -Mo₂N et le β -Mo₂N sont représentées sur la Figure 3.3. On remarque que la convergence a été obtenue à partir d'une mèche de 11×11×11 pour la structure γ -Mo₂N et pour la structure β -Mo₂N une mèche de 8×8×4. Ces valeurs sont prises en considération.



(a)



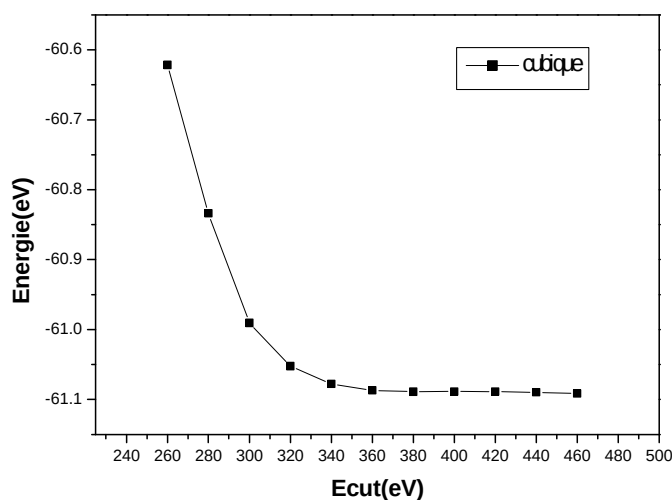
(b)

Figure 3.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du K-Points pour les deux phases (a) γ -Mo₂N et (b) β -Mo₂N

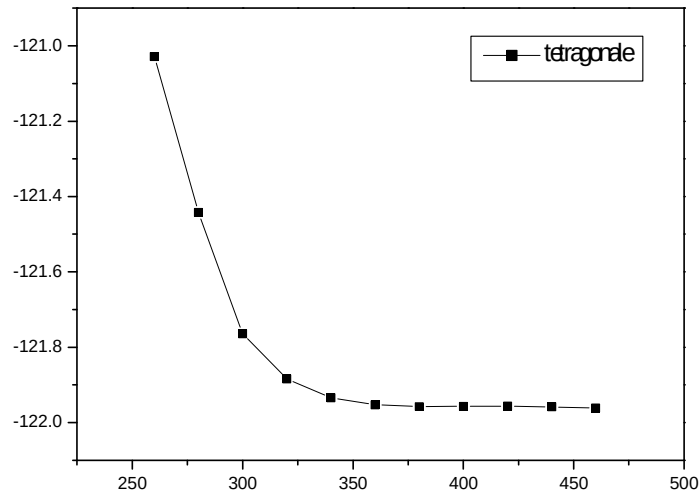
3.3.2. Test de convergence de l'énergie de coupure E_{cut} :

L'énergie de coupure (E_{cut}) doit être ajustée afin d'obtenir la précision souhaitée sur les calculs. Comme le temps de calcul est proportionnel au nombre d'ondes planes utilisées, un compromis doit être trouvée entre la précision et le coût calculatoire.

Nous avons varié l'énergie de coupure (E_{cut}) de 260 à 460 eV avec un pas de 20 eV pour les deux structures en fixant le nombre de points K à $(11 \times 11 \times 11)$ de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ et $(8 \times 8 \times 4)$ de $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$. Pour chacune de ces valeurs, nous avons calculé l'énergie totale de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ et $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$. La variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} est représentée sur la Figure 3.4. L'énergie du système varie fortement pour les faibles valeurs de E_{cut} . En revanche, à partir de 380 eV pour les deux structures, l'énergie du système ne varie que faiblement. Ceci veut dire que le calcul a convergé et que la valeur de l'énergie de coupure de 380 eV représente la valeur optimisée pour les deux structures.



(a)



(b)

Figure 3.4 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour les deux phases

3.4. Propriétés structurales :

3.4.1. Stabilité structurale :

L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction du volume V et du rapport c/a pour la structure tétragonale. En minimisant cette énergie pour trouver l'ensemble optimal de paramètres. Les valeurs de l'énergie en fonction du volume sont interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (3.1)$$

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 représente le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. L'interpolation permet d'estimer le module de compression, sa dérivée ainsi que le volume d'équilibre et l'énergie de l'état fondamental.

Les courbes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume calculé pour les deux phases sont représentées sur la figure 3.5. La figure 3.6 présente la comparaison de la variation

Chapitre 3 : Résultats et discussions

de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour les deux phases γ -Mo₂N et β -Mo₂N.

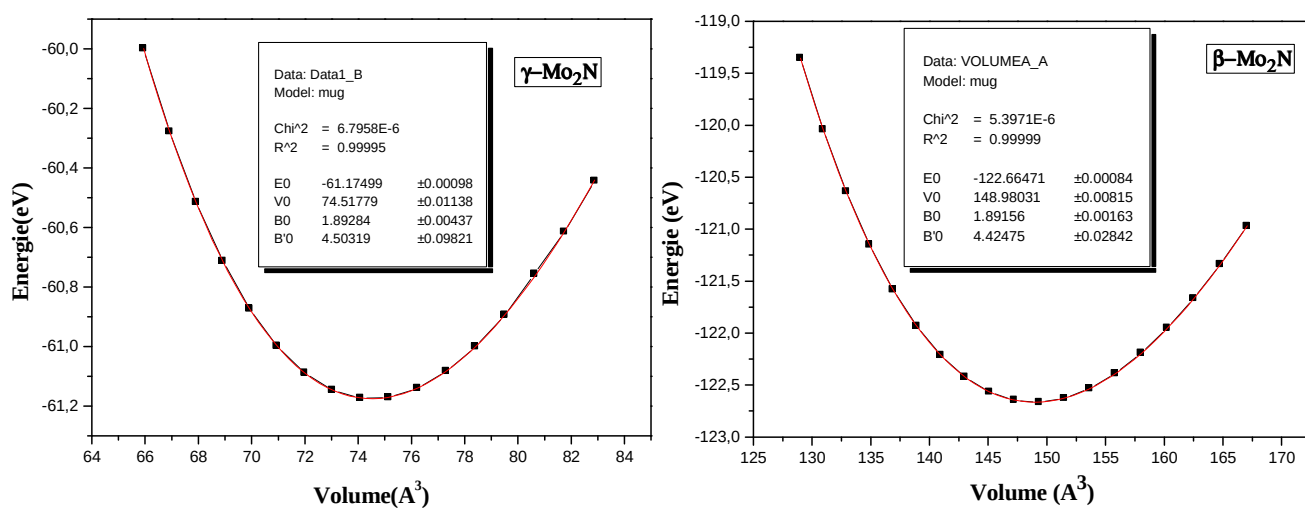


Figure 3.5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux phases

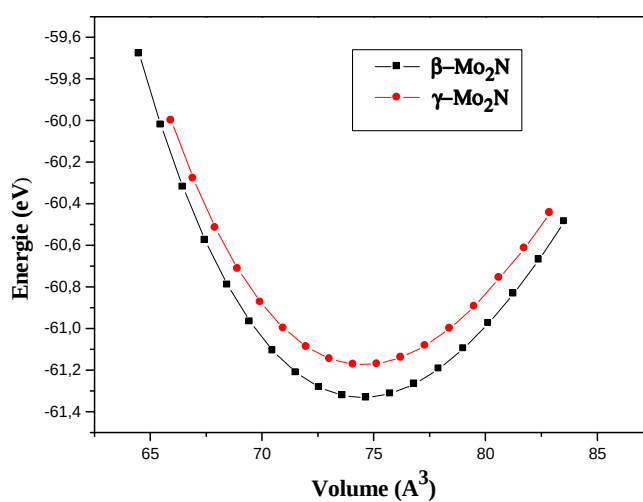


Figure 3.6 : La comparaison de la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux phases

Chapitre 3 : Résultats et discussions

La figure 3.6 montre clairement que la structure la plus stable est la structure tétragonale vu que l'énergie correspondante est la plus basse. L'optimisation structurale dans la phase γ -Mo₂N est simple car on n'a que le paramètre du réseau a . Elle s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V . Alors que, pour la phase β -Mo₂N, l'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables a , c/a , et V .

Les valeurs des paramètres de maille (a , b , c et V), le module de compression B et les distances interatomiques sont regroupés et comparés aux valeurs expérimentales dans le tableau 3.3.

En comparant à l'expérience, les résultats de nos calculs par l'approche US-PP-GGA sont surestimés.

3.4.2. Stabilité énergétique :

L'enthalpie de formation d'un cristal E_{form} est la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments dans leurs états standards (un corps est dit à l'état standard lorsqu'il est pur, non mélangé et dans son état physique le plus stable). Afin de déterminer la stabilité thermodynamique, nous avons évalué les enthalpies de formation (E_{form}) de ce nitrure, définies par l'équation ci-dessous :

$$E_{\text{form}}(\text{Mo}_2\text{N}) = E_{\text{tot}}(\text{Mo}_2\text{N}) - [2E_{\text{tot}}(\text{Mo}) + E_{\text{tot}}(\text{N})] \quad (3.2)$$

Où E_{tot} représente l'énergie totale de la maille unitaire. $E_{\text{tot}}(\text{Mo})$ et $E_{\text{tot}}(\text{N})$ sont les énergies par atome de Mo et de N dans la structure cubique centrée et hexagonale, respectivement. Une E_{form} négatif indique que la phase formée est stable. Les énergies de formation des deux phases calculées à partir de l'équation (3.2) sont données dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Paramètres de maille, module de compression, distances interatomiques et énergies de formation de Mo₂N pour les deux phases

	Paramètres de maille (Å)			V(Å ³)	B (GPa)	Distances interatomiques (Å)			E _{form} (eV)
	a	b	C			d(Mo-N)	d(Mo-Mo)	d(N-N)	
γ -Mo ₂ N	4.21	4.21	4.21	74.517	378.56	2.105	2.976	2.976	-1.8049
	4.1613 ^a	4.1613 ^a	4.1613 ^a						
β -Mo ₂ N	4.19	4.19	8.44	148.980	189.15	2.095	2.980	2.980	-1.8836
	4.16 ^b	4.16 ^b	8.00 ^b						

^aRef [6] données expérimentales

^bRef [7] données expérimentales

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Nous avons constaté que les énergies de formation des deux phases étudiées prennent des valeurs négatives, ceci signifie la stabilité des deux phases. β - Mo_2N est le plus stable, ce qui confirme la stabilité structurale (Figure 3.6) et cohérent avec le diagramme de phase du système Mo-B (Chapitre 1).

3.5. Propriétés électroniques :

3.5.1. Densité d'état :

Les densités d'état électroniques (DOS) totales et partielles des deux phases γ - Mo_2N et β - Mo_2N sont représentées dans la figure 3.7 et 3.8, respectivement. Le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies.

De manière générale, pour les deux phases, on remarque que la densité d'état totale présente deux régions dans la bande de valence :

- Une région profonde, comprise entre -18 et -16 eV est dominée principalement par la contribution des états 2s de N.
- La seconde région comprise entre -9 eV et 0 eV (Niveau de Fermi) est dominée par les états 4d de Mo et 2p de N. On remarque une forte hybridation entre les états 4d du Mo et les états 2p de N, ce qui indique une liaison covalente.

Au niveau de Fermi, le DOS est principalement dominé par les états 4d Mo, ce qui confirme le caractère métallique du Mo_2N . Les états de conduction constitués principalement par des états 4d du Mo.

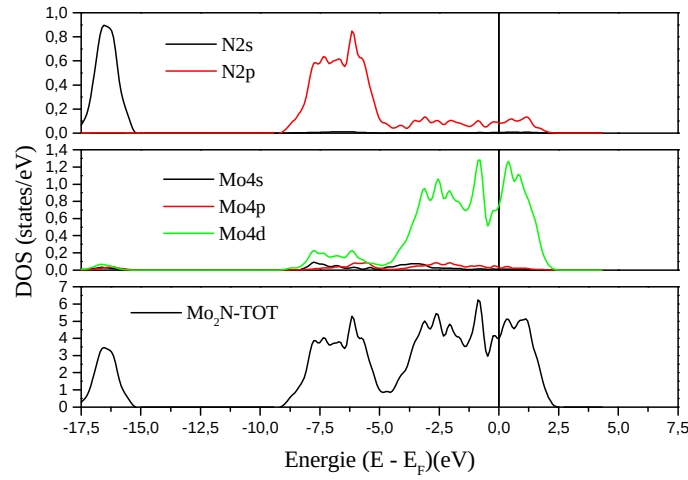


Figure 3.7 : Densités d'états électronique totale et partielle du γ - Mo_2N

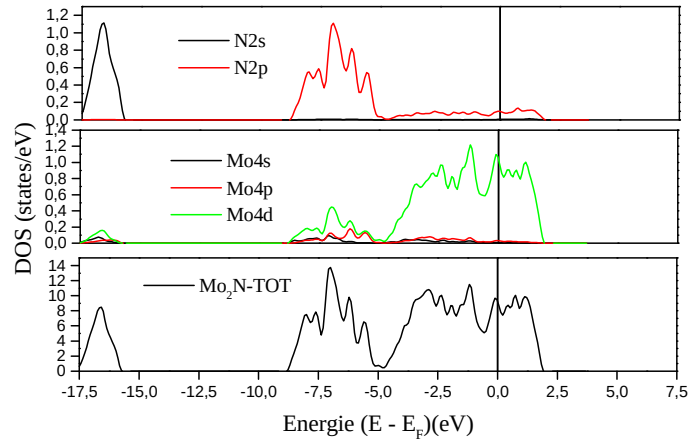


Figure 3.8 : Densités d'états électronique totale et partielle du β - Mo_2N

3.5.2. Densité de charge :

Pour visualiser la nature du caractère des liaisons de Mo_2N , nous avons tracé les contours de la densité de charge. Les figures 3.9 et 3.10 présentent les contours de la densité de charge sur le plan (001) pour les deux phases. Les contours de densité de charge montrent un transfert de charge partiel de l'atome de Mo à l'atome de N. Ceci est cohérent avec la différence

Chapitre 3 : Résultats et discussions

d'électronégativité entre les atomes Mo et N et suggère un certain caractère ionique. La liaison dans Mo_2N dans les deux phases présente alors un mélange de caractère métallique, covalent et ionique, ce qui est compatible avec d'autres résultats des nitrures des métaux de transition.

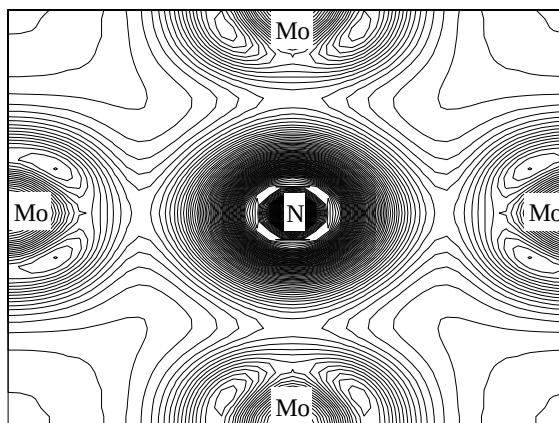


Figure 3.9 : Contour de la densité de charge du γ - Mo_2N

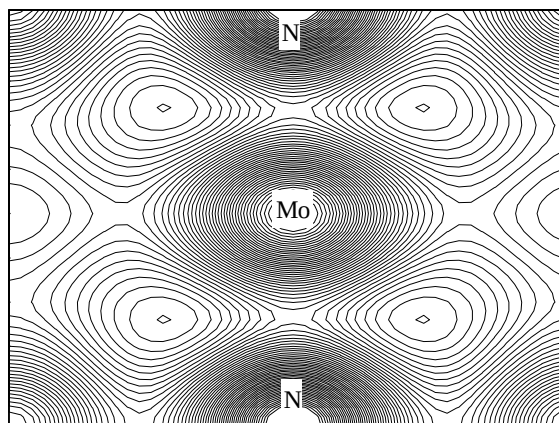


Figure 3.10: Contour de la densité de charge du β - Mo_2N

3.6. Propriétés mécaniques :

3.6.1. Les constantes élastiques

Afin de s'assurer de la stabilité des composés étudiés, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés élastiques des phases présentant de bonnes propriétés mécaniques, pour une éventuelle utilisation de fines couches (revêtements)

La réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite est déterminée par les constantes élastiques [8-10]. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) La structure tétragonale est caractérisée par les constantes élastiques (C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{23}). En fait, il existe un grand nombre de méthodes ab-initio existantes dans la littérature pour le calcul du module d'élasticité. Dans cette section, nous adoptons une approche fondée sur les travaux de Mehl [11,12].

Afin de déterminer les constantes élastiques d'un cristal à l'aide du calcul de l'énergie totale, on déforme la maille élémentaire en changeant le vecteur du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée $R = (a, b, c)$ en une autre, déformée, $R' = (a', b', c')$ et cela en utilisant une matrice de contrainte δ telle que :

$$R' = R (1 + \delta) \quad (3.3)$$

Où 1 représente la matrice unité.

La matrice de contrainte δ est définie comme suit :

$$\delta = \begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} \end{pmatrix}$$

L'énergie de déformation est donnée dans la notation de Voigt par :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \times \sum_{k=2}^n \sum_{i1...ik} \frac{1}{k!} C_{i1...ik} \delta_{i1...ik} \quad (3.4)$$

$E(V_0, 0)$ représente l'énergie du cristal non déformé. V_0 et V sont respectivement, les volumes du cristal avant et après application de la contrainte. $C_{i1...ik}$ étant à la $k^{ième}$ constante élastique du cristal. Et les composantes de déformations sont définies par :

Chapitre 3 : Résultats et discussions

$$\begin{cases} \delta_k = \delta_{ij} \text{ pour } k = 1,2,3 \\ \delta_k = 2\delta_{ij} \text{ pour } k = 4,5,6 \end{cases}$$

L'énergie $E(V, \delta)$ est évaluée en utilisant des calculs du premier principe. Un développement aux limites de Taylor de second ordre est employé pour l'ajustement des données numériques. Pour chacune des contraintes appliquées, l'énergie totale du système a été calculée pour huit déformations différentes ($x = \pm 0.01 * n$; $n = 1,4$). La relaxation des positions internes a été également effectuée pour l'ensemble des calculs. Les énergies E_i sont ensuite ajustées en fonction de la déformation x_i en utilisant le polynôme :

$$E(x) = a + b(x-x_0)^2 + c(x-x_0)^3 + d(x-x_0)^4 \quad (3.5)$$

Cette procédure a été utilisée pour déterminer les trois constants élastiques de la phase γ -Mo₂N et les neuf constantes de la phase β -Mo₂N. Les contraintes de déformation appliquées sont regroupées dans les tableaux 3.5 et 3.6 pour les systèmes cubique et tétragonal, respectivement.

Tableau 3.5 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure cubique. Les δ_{ij} non mentionnées sont nulles. En calculant la constante de cisaillement tétragonale, $C_{11}-C_{12}$, et en utilisant la formule $B = (1/3)(C_{11} + 2C_{12})$, il est possible d'extraire C_{11} et C_{12} .

Contrainte	Paramètres	$\Delta E/V_0$
1	$\delta_{11} = -\delta_{22} = x$; $\delta_{33} = \frac{x^2}{1-x^2}$	$(C_{11} - C_{12})x^2$
2	$\delta_{12} = \delta_{21} = x$; $\delta_{33} = \frac{x^2}{4-x^2}$	$\frac{1}{2}C_{44}x^2$

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau 3.6 : Contraintes de déformation utilisées pour le calcul des constantes élastiques par la méthode de Mehl pour la structure tétragonale. Les δ_{ij} non mentionnées sont nulles.

Contraintes	Paramètres	$\Delta E/V_0$
1	$\delta_{11} = \delta_{22} = x$	$(C_{11} + C_{12})x^2$
2	$\delta_{11} = \delta_{22} = x$ $\delta_{33} = \frac{-x(x+2)}{(1+x)^2}$	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})x^2$
3	$\delta_{33} = x$	$\frac{1}{2}C_{33}x^2$
4	$\delta_{11} = \frac{(1+x)^{\frac{1}{2}}}{(1-x)^{\frac{1}{2}}} - 1$ $\delta_{22} = \frac{(1-x)^{\frac{1}{2}}}{(1+x)^{\frac{1}{2}}} - 1$	$(C_{11} - C_{12})x^2$
5	$\delta_{55} = \delta_{66} = x$	$C_{44}x^2$
6	$\delta_{33} = \frac{x^2}{4}$ $\delta_{11} = \left(1 + \frac{x^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} - 1$	$\frac{1}{2}C_{66}x^2$

Le tableau 3.7 regroupe les constantes élastiques calculées pour les deux phases γ -Mo₂N, β -Mo₂N.

Tableau 3.7 : Constantes élastiques C_{ij} en GPa de Mo₂N pour les deux phases

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
γ -Mo ₂ N	488.640	-	166.073	-	209.961	-
β -Mo ₂ N	647.333	110.823	42.094	128.554	92.509	77.834

Pour qu'un cristal cubique soit stable mécaniquement, il faut qu'il obéisse aux conditions suivantes :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0, C_{12} < B < C_{11}$$

Pour un cristal tétragonal les conditions de stabilité mécanique sont les suivantes:

$$C_{44} > 0, C_{66} > 0,$$

Chapitre 3 : Résultats et discussions

$$C_{11} > |C_{12}|$$

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$$

A partir du tableau 3.6, nous constatons que l'ensemble des constantes élastiques C_{ij} peuvent satisfaire les critères de stabilité de Born-Huang [13], indiquant que les composés étudiés sont mécaniquement stables.

3.6.2. Les modules de compression, de Young, de cisaillement et le facteur d'anisotropie :

Le module de compression et de cisaillement décrivent souvent le comportement élastique du matériau. Dans le cas des cristaux simples, ces paramètres peuvent être déterminés en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre des approximations de Voigt (v) [14] et de Reuss (r) [15].

3.6.2.1. La structure cubique :

Pour le cas de la structure cubique, le module de compression B et le module de cisaillement G ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (3.6)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (3.7)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (3.8)$$

Et la résultante du module de cisaillement G est obtenue à partir de l'expression suivante:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (3.9)$$

Le module de Young E se présente comme suit :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (3.10)$$

Le coefficient de poisson ν , le facteur d'anisotropie A et la micro-dureté H peuvent être calculés en fonction des constantes élastiques à partir des expressions suivantes :

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (3.11)$$

$$A = 2 \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3.12)$$

$$H = \frac{(1 - 2\nu)E}{6(1 + \nu)} \quad (3.13)$$

3.6.2.2. La structure tétragonale :

Pour une structure tétragonale, le module de compression B et le module de cisaillement G sont calculés à l'aide de l'approximation de Voigt (v) et de Reuss (r) et ceci en utilisant les expressions suivantes :

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \quad (3.14)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (3.15)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (3.16)$$

$$G_R = \frac{15}{(8S_{11} + 4S_{33} - 4S_{12} - 8S_{13} + 6S_{44} + 3S_{66})} \quad (3.17)$$

Le comportement élastique du matériau dépend du module de compression B et du module de cisaillement G et ceci en utilisant les approximations de Voigt (v) et de Reuss (r) qui se présente comme suit :

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad , \quad B = \frac{1}{2}(B_R + B_V) \quad (3.18)$$

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Le module de Young E , le coefficient de Poisson ν et la micro-dureté H dépendent des valeurs de B et G calculés précédemment sont définis par les relations suivantes :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad , \quad \nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad , \quad H = \frac{(1 - 2\nu)E}{6(1 + \nu)} \quad (3.19)$$

Sachant que :

$$S_{ij} = \frac{1}{C_{ij}} \quad (3.20)$$

Tableau 3.8 : Module de compression B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), la micro-dureté H (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G .

	B	G	E	A	ν	H	B/G
γ-Mo₂N	302.854 304 ^a	154.808	396.812	1.192	0.282	22.49	1.956
β-Mo₂N	140.787	79.464	200.642		0.262	12.61	1.772

^aRef [6] données expérimentales

Nous avons calculé les propriétés mécaniques dans les deux phases γ -Mo₂N, β -Mo₂N. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.8. Les résultats obtenus des modules de compression des deux phases sont en bon accord avec les valeurs obtenues à partir de l'ajustement de l'équation d'état de Murnaghan (tableau 3.4). Aussi les modules de compression et de cisaillement de la phase γ -Mo₂N sont grands de la phase β -Mo₂N; ceci indique que la phase γ présente une bonne dureté par rapport la phase β .

Le rapport B/G nous renseigne sur la ductilité du matériau, si le rapport $B/G \geq 1.75$, le matériau est ductile sinon Le rapport $B/G < 1.75$, le matériau est fragile. Le rapport B/G des deux phases est nettement supérieur à la valeur critique de 1.75.

Par ailleurs, la pression de Cauchy (C_{12} - C_{44}) renseigne sur la nature des interactions atomiques et des liaisons chimiques d'un matériau donné. C_{12} - C_{44} est positive pour les composés ductiles et négative pour les composés fragiles ; et dans notre étude les deux phases ont C_{12} - C_{44} positives.

Chapitre 3 : Résultats et discussions

En termes de rigidité, on constate que les valeurs de (E) et (H) de la phase γ -Mo₂N sont élevés par rapport à celles de la phase β -Mo₂N donc γ -Mo₂N est plus rigide que β -Mo₂N.

Le coefficient de Poisson ν quand il est compris entre -1 et +0.5, le matériau est dit covalent à caractère ionique [16]. Ceci valide les résultats obtenus précédemment avec l'analyse des densités de charge (figures 3.9 et 3.10).

Références:

- [1] K. Inumaru, K. Baba and S. Ymanaka, Chem. Mater. 17 (2005), pp. 5935-5940.
- [2] V.P. Anittha, S. Major, D. Chandrashekharn and M. Bhatnagar, Surf. Coat. Technol. 79(1996), pp. 50-54.
- [3] Y.Wang, R.Y.Lin, Mat. Sci. Eng.B112(2004), pp.42-49
- [4] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 5390.
- [6] C.L. Bull, T. Kawashima, P.F. McMillan, D. Machon, O. Shebanova, D. Daisenberger, E. Soignard, E. Takayama-Muromachi, L.C. Chapon, Crystal structure and high-pressure properties of γ -Mo₂N determined by neutron powder diffraction and X-ray diffraction. J. Solid State Chem. 179 (2006) 1762-1767.
- [7] S. Mändl, D. Manova, J.W. Gerlach, W. Assmann, H. Neumann, B. Rauschenbach, High temperature nitrogen plasma immersion ion implantation into molybdenum. Surf. Coat. Technol. 180–181 (2004) 362-366.
- [8] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985). Chapitre III Résultats et discussions 64
- [9] S. Bhagavantam, Crystal symmetry and physical properties (Academic Press), London, New York (1996).
- [10] M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford: Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- [11] M. J. Mehl, Phys. Rev. B 47 (1993) 2493.
- [12] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al. Phys. Rev. B 41 (1990) 10311.
- [13] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon, Oxford (1956).
- [14] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig, Teubner (1928).
- [15] A. Reuss, Z. Angnew. Math Meth 9 (1929) 55.
- [16] Y. Cao, J. Zhu, Y. Liu, Z. Lai, Z. Nong, Physica B 412 (2013) 45-49.

C onclusion générale

Conclusion générale

Nous constatons que les nitrures de métaux de transition présentent un vaste ensemble de propriétés. Ceci explique qu'ils soient couramment utilisés ou envisagés dans différents domaines d'applications.

Parmi les nitrures de métaux de transition, le nitrure de molybdène présente plusieurs phases stables, il existe deux phases stables de nitrure de molybdène Mo_2N dans le diagramme de phase : $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ à basse température, et la phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ qui apparaît à haute température.

Les propriétés structurales, électroniques et mécaniques et la stabilité structurale et mécanique de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ et $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ ont fait l'objet de notre travail.

En utilisant la méthode *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et mécanique de nitrure de molybdène des phases $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ et $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$.

Nous avons commencé par le calcul des propriétés structurales des deux structures cubique et tétragonale. Les résultats trouvés montrent que la structure la plus stable est la structure tétragonale ($\beta\text{-Mo}_2\text{N}$) car l'énergie correspondant est la plus basse.

Nous avons également examiné les propriétés électroniques de ces deux phases en l'occurrence les densités d'états électroniques totales et partielles et les densités de charges électroniques ont été investiguées et interprétées.

Dans les deux phases, nous avons trouvé :

- Une forte hybridation entre les états 4d Mo et les états 2p de N, ce qui indique une liaison covalente.
- Un caractère métallique dans les deux phases à cause de la valeur finie de DOS au niveau de Fermi.
- Un certain caractère ionique dû au transfert de charge partiel de l'atome Mo vers l'atome de N.

Ensuite, nous avons analysé les propriétés mécaniques, les résultats obtenus d'après les calculs indiquent que la phase γ présente une bonne dureté par rapport β . Ces résultats montrent que la phase γ est la plus stable mécaniquement.

D'après nos résultats, la phase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ est utilisée en tant que matériau à revêtement dur au lieu de la phase la plus stable $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ à cause de leurs bonnes propriétés mécaniques.

Conclusion générale

Ce travail offre de nombreuses perspectives de recherche concernant les propriétés physiques des nitrures de métaux de transition. Nous proposons, de faire une étude complémentaire des propriétés optiques de Mo_2N .

Résumé :

Les nitrures de métaux de transition sont des matériaux intéressants du point de vue de leurs propriétés structurales, électroniques et mécaniques. Ce qui leur ouvre des applications de l'usinage à l'anticorrosion, en passant par les revêtements micro-électroniques. Leur grande stabilité due à la nature des liaisons qui sont dans l'ensemble covalentes ou ioniques et qui laisse les matériaux très cohésifs. Dans ce travail, on a utilisé des calculs ab initio basés sur la DFT, pour examiner la stabilité structurale et mécanique pour les deux phases de nitrure de molybdène γ -Mo₂N et β -Mo₂N.

Mots clés :

Calcul ab initio, Mo₂N, Stabilité de phase, Propriétés mécaniques, Structure électronique.

Abstract :

Transition metal nitrides are materials interest from the point of view of their structural, electronic and mechanical properties. This opens the applications in the field of anticorrosive machining, including micro-electronic coatings. Their high stability is due to the nature of the bonds, which are generally covalent or ionic, leaving the materials very cohesive. In this work, we used the ab initio calculations based on the DFT, to examine the structural and mechanical stability for the two phases of molybdenum nitride γ -Mo₂N and β -Mo₂N.

Keywords :

Ab initio calculation, Mo₂N, Phase stability, Mechanical properties, Electronic structure.

ملخص

نيتريدات المعادن الانتقالية هي مواد مهمة من وجهة نظر خواصها الهيكلية والإلكترونية والميكانيكية. هذا يفتح التطبيقات في مجال الآلات المضادة للتآكل، بما في ذلك الطلاءات الإلكترونية الدقيقة، ويعود استقرارها العالي إلى طبيعة الروابط، والتي عادة ما تكون تساهمية أو أيونية، تاركة المواد متماسكة للغاية. في هذا العمل، استخدمنا حسابات ab initio على أساس DFT لفحص الاستقرار الهيكلي والميكانيكي لمرحلتي نيتريد الموليبدنوم γ -Mo₂N و β -Mo₂N.

الكلمات المفتاحية:

حساب Ab initio، Mo₂N، ثبات المرحلة، الخواص الميكانيكية، الهيكل الإلكتروني.